

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

| | |
|-------------|-----|
| 150510-8 | |
| 06 JUN 2003 | |
| WIPO | PCT |

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月 3日

出願番号

Application Number:

特願2002-161164

[ST.10/C]:

[JP2002-161164]

出願人

Applicant(s):

昭和電工株式会社

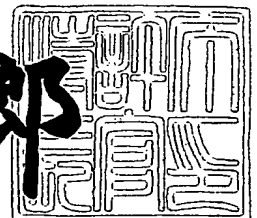
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3017702

【書類名】 特許願
 【整理番号】 11H140168
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C07C 15/00

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市中央区北九条西十六丁目グリーンリバー北
 九条 8 0 4

【氏名】 奥原 敏夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社
 研究開発センター（川崎）

【氏名】 中條 哲夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100118740

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号

【弁理士】

【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102656

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フリーデルクラフツ反応生成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族化合物とエステル化合物とをヘテロポリ酸含有固体酸触媒存在下で、反応させることを特徴とするフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 2】 ヘテロポリ酸含有固体酸触媒がヘテロポリ酸が担体に担持された固体酸触媒であることを特徴とする請求項 1 に記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 3】 ヘテロポリ酸の中心原子が、P、Si、B、Ge、Asのいずれかよりなり、配位原子がMo、Wの少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 4】 ヘテロポリ酸の中心原子が、Si、Geのいずれかよりなり、配位原子がMo、Wの少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 5】 ヘテロポリ酸含有固体酸触媒中のヘテロポリ酸の担持量が 5 0 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 6】 ヘテロポリ酸含有固体酸触媒中のヘテロポリ酸の担持量が 3 0 質量%以下である担持触媒であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 7】 ヘテロポリ酸を担持する担体の比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項 2 ないしの 6 のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 8】 ヘテロポリ酸を担持する担体の純度が 9 8 % 以上であることを特徴とする請求項 2 ないしの 7 のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 9】 エステル化合物がラクトン類であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 1 0】フリーデルクラフツ反応生成物が芳香族ケトン類、芳香族カルボン酸類、芳香族アルコール類、アルキル化またはアルケニル化された芳香族類のいずれかであることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 1 1】フリーデルクラフツ反応生成物が芳香族ケトン類、芳香族カルボン酸類のいずれかであることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 1 2】フリーデルクラフツ反応生成物が芳香族ケトン類であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 1 3】フリーデルクラフツ反応生成物が環化したケトン類であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 1 4】ヘテロポリ酸含有固体酸触媒を分離回収後、再使用する工程を持つことを特徴とする請求項 1 に記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 1 5】ヘテロポリ酸含有固体酸触媒を分離回収後、再使用する工程において、触媒を再生することを特徴とする請求項 1 3 に記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【請求項 1 6】請求項 1 ～ 1 5 のいずれか一つに記載の製造方法により製造されたフリーデルクラフツ反応生成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族化合物とエステル化合物とをヘテロポリ酸含有固体酸触媒存在下で、フリーデルクラフツ反応させ、芳香族ケトン類、芳香族カルボン酸類、芳香族アルコール類、アルキル化またはアルケニル化された芳香族類等を製造する方法に関するものである。フリーデルクラフツ反応生成物である芳香族ケトン類、芳香族カルボン酸類、芳香族アルコール類、アルキル化またはアルケニル化

された芳香族類は産業上有用な化合物であり、医薬品原料、農薬原料、電子材料、機能性樹脂原料など応用分野は広い。

【0002】

【従来技術】

フリーデルクラフツ反応生成物の製造方法および該触媒に関しては多くの著書に記載されている。例えばHendrickson, Cram, Hammond "ORGANIC CHEMISTRY" (third edition) page 668-683 (1970)によれば、芳香族化合物をアルキル化やアシル化することはフリーデルクラフツ反応 (Friedel-Crafts reaction) であると記載されている。ハロゲン化アルキル、オレフィン、アルコール、p-トルエンスルホン化されたアルカンを塩化アルミニウム、濃硫酸の存在下アルキル化する例がある。また、酸ハライド、酸無水物をアシル化剤として、芳香族化合物のアシル化反応を、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、フッ化水素、リン酸、硫酸などを用いて反応させることが記載されている。また反応機構上、フリーデルクラフツ反応類似の例としてフリース転移 (Fries rearrangement) が塩化アルミニウムで、ヘッシュ反応 (Hoesch reaction) が塩化亜鉛で進行するなど記載されている。

【0003】

医薬品原料として有用なインダノン合成する方法は、ベンズアルデヒドをパーキン反応で桂皮酸を合成し、これを水素還元してフェニルプロピオン酸にして、更に分子内アシル化反応でインダノンへ導く。一方、テトラロンも同様にベンゼンを塩化アルミニウム試薬により無水コハク酸と反応させ、フェニルケト酪酸にして、これを水素還元してフェニル酪酸を得て、塩化アルミニウム試薬により分子内アシル化によりテトラロンを得る。いずれも複数の反応工程を必要とし煩雑である。

クロトン酸とm-キシレンとを原料に、60%リンタングステン担持触媒でインダノン誘導体を生成させる報告がある (C. De Castro et al., J. Molecular Catal. 134, (1998) 215-222)。TON (触媒活性点数あたりの生成物の数) は、3.5と極めて低く、更に合成の観点からは改善の必要がある。

【0004】

同様にトリメチルベンゼンを有するアルキルカルボン酸を合成する方法は、トリメチルベンゼンのアルデヒドをパーキン反応でケトカルボン酸にし水素還元して合成する方法などが想定される。

類似の反応であるフリース転移(Fries rearrangement)反応をリンタングステン担持触媒で反応させることが報告されている (E.F.Kozhevnikova et al Chem. Comm.,2002,(11),1178-1179)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従来技術に記載したように、フリーデルクラフツ反応を促進する試薬として、塩化アルミニウムを始め塩化亜鉛などが必要であり、それらの塩化物を溶解するには、ニトロメタンやニトロベンゼンなどの極性溶媒を使用するのが一般的である。塩化アルミニウム以外では、三フッ化ホウ素、フッ化水素、リン酸、硫酸などの鉱酸やトリフルオロスルホン酸などが用いられてきた。

これらは、反応後の精製分離などの後処理工程で困難を生じる課題が多かった。塩化アルミニウムを用いた場合の分離回収時には、塩化アルミニウムは加水分解して大量の廃棄物になるし、生成物を回収する際も、しばしば塩化アルミニウム加水分解溶液の水層と有機層の分離が容易でなく困難を伴う事が多い。大量の塩酸ガスが発生するなど、反応器の材質も耐酸性が要求され高級材質を用いる必要がある。

【0006】

従って、本発明は、上記の多くの課題を解決する方法を提供するものである。芳香族化合物とエステル化合物をヘテロポリ酸含有固体酸触媒存在下、フリーデルクラフツ反応させることによりフリーデルクラフツ反応生成物を製造する方法を提供することで、上記の反応試薬から触媒へ変え、大量の廃棄物を出すことを無くし、触媒の分離回収を容易にし、場合によっては再使用することも可能にし、高級材質の反応器でなくても済むようにするという環境に優しい経済性のある方法を提供するものである。

【0007】

特に、インダノン、テトラロン及びトリメチルフェニル基を有するアルカン等

を合成する従来の方法は、先述のように反応工程数が多く、設備費、労務費、用役費及び廃棄物処理費を考慮すると、経済性に多くの課題を抱えていた。インダノンの合成方法として、C.De Castroらの方法は画期的ではあるが、触媒性能を示すTONが不十分であり、触媒分離再使用に関しても十分な情報の記載はない。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を達成するために鋭意検討した結果、芳香族化合物とエステル化合物をヘテロポリ酸含有固体酸触媒存在下、反応させることにより、目的とするフリーデルクラフツ反応生成物を高収率で得られることを見出し、以下の事項からなる発明に到達した。

【 0 0 0 9 】

〔1〕 芳香族化合物とエステル化合物とをヘテロポリ酸含有固体酸触媒存在下で、反応させることを特徴とするフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

〔2〕 ヘテロポリ酸含有固体酸触媒がヘテロポリ酸が担体に担持された固体酸触媒であることを特徴とする〔1〕に記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【 0 0 1 0 】

〔3〕 ヘテロポリ酸の中心原子が、P、Si、B、Ge、Asのいずれかよりなり、配位原子がMo、Wの少なくとも一つであることを特徴とする〔1〕または〔2〕のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

〔4〕 ヘテロポリ酸の中心原子が、Si、Geのいずれかよりなり、配位原子がMo、Wの少なくとも一つであることを特徴とする〔1〕または〔2〕のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【 0 0 1 1 】

〔5〕 ヘテロポリ酸含有固体酸触媒中のヘテロポリ酸の担持量が50質量%以下であることを特徴とする〔1〕ないし〔4〕のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

〔6〕 ヘテロポリ酸含有固体酸触媒中のヘテロポリ酸の担持量が30質量%以下である担持触媒であることを特徴とする〔1〕ないし〔4〕のいずれかに記載

のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【0012】

〔7〕ヘテロポリ酸を担持する担体の比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする〔2〕ないし〔6〕いずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

〔8〕ヘテロポリ酸を担持する担体の純度が98%以上であることを特徴とする〔2〕ないし〔7〕のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【0013】

〔9〕エステル化合物がラクトン類であることを特徴とする〔1〕ないし〔8〕のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

〔10〕フリーデルクラフツ反応生成物が芳香族ケトン類、芳香族カルボン酸類、芳香族アルコール類、アルキル化またはアルケニル化された芳香族類のいずれかであることを特徴とする〔1〕ないし〔9〕のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【0014】

〔11〕フリーデルクラフツ反応生成物が芳香族ケトン類、芳香族カルボン酸類のいずれかであることを特徴とする〔1〕ないし〔9〕のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

〔12〕フリーデルクラフツ反応生成物が芳香族ケトン類であることを特徴とする〔1〕ないし〔9〕のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【0015】

〔13〕フリーデルクラフツ反応生成物が環化したケトン類であることを特徴とする〔1〕ないし〔9〕のいずれかに記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

〔14〕ヘテロポリ酸含有固体酸触媒を分離回収後、再使用する工程を持つことを特徴とする〔1〕に記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【0016】

【15】ヘテロポリ酸含有固体酸触媒を分離回収後、再使用する工程において、触媒を再生することを特徴とする【13】に記載のフリーデルクラフツ反応生成物の製造方法。

【16】【1】～【15】のいずれか一つに記載の製造方法により製造されたフリーデルクラフツ反応生成物。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0018】

本発明の芳香族化合物とは、フリーデルクラフツ反応をする部位が少なくとも1つ以上残っている芳香環または複素環で、ベンゼン、ナフタレンなどの炭化水素系芳香族化合物や、非ベンゼン系芳香族化合物であるシクロペンタジエン、シクロヘプタトリエン、更にはピリジン、ピロール、テトラヒドロフランなど複素環式化合物も含む拡張された芳香族化合物である。置換基としてアルキル基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アセチル基、ハロゲンを含むものなども含まれる。

【0019】

以下、本発明の芳香族化合物を例示する。

本発明のベンゼン、ナフタレンなどの炭化水素系芳香族化合物とは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ジフェニルメタン、ビフェニル、ビフェニルエーテル、フルオレンなどが代表例である。非ベンゼン系芳香族化合物とはシクロペンタジエン、シクロヘプタトリエン、更にはそれらに縮合した化合物も含まれる。インダンなどが典型的な例である。ピリジン、ピロール、テトラヒドロフラン、チオフェンなど複素環式化合物も例示できる。

【0020】

本発明の芳香族化合物骨格に結合する置換基は、アルキル基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アセチル基、ハロゲンおよびハロゲンを有する基などで、特に制限はない。

【0021】

アルキル置換基を有する芳香族化合物としては、例として、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、メシチレン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、クメン、*n*-ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン等のベンゼン環上にアルキル置換基を有する化合物、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1, 2-ジメチルナフタレン、2, 3-ジメチルナフタレン、1, 3-ジメチルナフタレン、1, 4-ジメチルナフタレン、2, 6-ジメチルナフタレン、1, 2, 3-トリメチルナフタレン、1, 6, 7-トリメチルナフタレン、2, 6, 7-トリメチルナフタレン、1, 4, 5-トリメチルナフタレン、1, 4, 6-トリメチルナフタレン、2, 3, 5-トリメチルナフタレン、2, 3, 6-トリメチルナフタレン、1, 4, 5, 8-テトラメチルナフタレン、2, 3, 6, 7-テトラメチルナフタレン等のナフタレン環上にメチル基を有する化合物、さらには、アントラセン環上にアルキル置換基を有する化合物、フェナントレン環上にアルキル置換基を有する化合物、ジフェニルメタンのベンゼン環上にアルキル置換基を有する化合物、ビフェニルのベンゼン環上にアルキル置換基を有する化合物、ビフェニルエーテルのベンゼン環上にアルキル置換基を有する化合物、フルオレン環上にアルキル置換基を有する化合物、インデン環上にアルキル置換基を有する化合物等が挙げられる。

【0022】

置換基を有する芳香族化合物には、芳香族環にハロゲン置換基やアルコキシ置換基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、アセチル基を有する化合物も含まれる。例として、クロロベンゼン、クロロトルエン類、クロロキシレン類、ブロモトルエン類、ブロモキシレン類、アニソール、ベラトール、メトキシトルエン類、メトキシキシレン類、フェノール類、アニリン類、ニトロベンゼン類、メチルフェニルケトン類などが挙げられる。

【0023】

非ベンゼン系芳香族化合物とはシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエ

ン、ジメチルシクロペンタジエン、シクロヘプタトリエン、メチルシクロヘプタトリエン、更にはそれらに縮合した化合物であるインダン、メチルインダンも含まれる。

【0024】

本発明における複素環式化合物とは、2種以上の原子で形成される環を有する化合物である。例として、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、3-ピロリンピロリジン、ピリジン、ピリミジン、プリン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、インドール、ベンゾフラン等が挙げられる。置換基を有する複素環式化合物とは、上記複素環式化合物の環上にアルキル置換基、ハロゲン置換基、アルコキシ置換基、水酸基、アミノ基、ニトロ基やアセチル基を有していても良い。例として、メチルピロール、エチルピロール、ピロピルピロール、メチルフラン、エチルフラン、プロピルフラン、メチルチオフェン、エチルチオフェン、プロピルチオフェン、メチルイミダゾール、エチルイミダゾール、プロピルイミダゾール、メチルオキサゾール、エチルオキサゾール、プロピルオキサゾール、メチルチアゾール、エチルチアゾール、プロピルチアゾール、メチルピラゾール、エチルピラゾール、プロピルピラゾール、メチル-3-ピロリンピロリジン、エチル-3-ピロリンピロリジン、プロピル-3-ピロリンピロリジン、ピコリン、エチルピリジン、プロピルピリジン、メチルピリミジン、エチルピリミジン、プロピルピリミジン、メチルプリン、エチルプリン、プロピルプリン、メチルキノリン、エチルキノリン、プロピルキノリン、メチルイソキノリン、エチルイソキノリン、プロピルイソキノリン、メチルカルバゾール、エチルカルバゾール、プロピルカルバゾール、メチルインドール、エチルインドール、プロピルインドール、メチルベンゾフラン、エチルベンゾフラン、プロピルベンゾフラン、メトキシフラン、塩化フラン、塩化ベンゾフラン、臭化ベンゾチオフェン、アセトアミノピロール、ニトロピロール、ニトロベンゾフラン、アセトキシフラン、アセトキシピロール、ニトロインドール、ジメチルアミノインドール、ジメチルインドール、N-アシルジメチルインドール、塩化メチルベンゾフラン、チオフェノキシフラン、フェノキシピロール等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

本発明の芳香族化合物は好ましくは、ベンゼン、ナフタレンなどの炭化水素系芳香族化合物や、非ベンゼン系芳香族化合物である。より好ましくは、アルキル置換基を有するベンゼン、ナフタレンなどの炭化水素系芳香族化合物であり、例としてトルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、メチルナフタレン等が挙げられる。もっとも好ましくは、アルキルベンゼン系炭化水素系芳香族化合物である。

【 0 0 2 6 】

これらの芳香族化合物は一般工業グレードであれば、そのまま使用することもできる。好ましくは、製品となる規格に合うように精製して用いる方が良い。精製方法は当業者でよく知られた方法である蒸留、再結晶、リンス、溶解濾過、吸着除去などいずれでも良い。

【 0 0 2 7 】

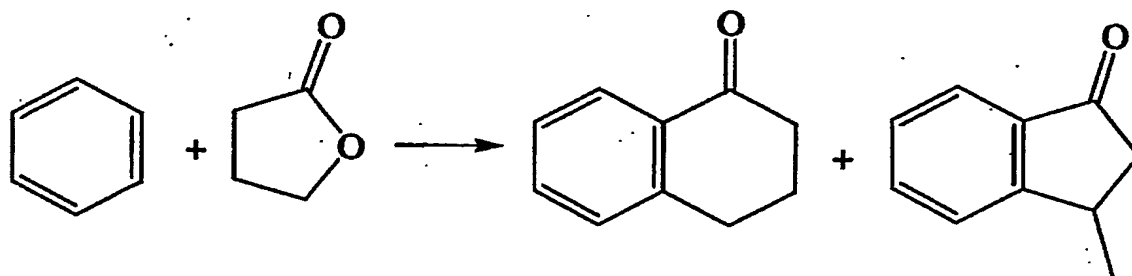
本発明におけるエステル化合物とは、エステル基 ($-COO-$) を有する化合物であり、分子内環化したエステルであるラクトン類、脂肪族や芳香族エステル、炭酸エステル ($-OCO O-$) などを指す。特にラクトン類が好ましい。 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -カプリロラクトン、 γ -ラウロラクトン、クロトラクトン、 α -アングリカラクトン、 β -アングリカラクトン、 δ -カプロラクトン、テトロネ酸、 α -ピロン、 β -ピロン、フタリド、クマリン、その他大環状ラクトン等を挙げることができる。

【 0 0 2 8 】

本発明において製造されるフリーデルクラフツ反応生成物とは、芳香族ケトン類、芳香族カルボン酸類、芳香族アルコール類、アルキル化またはアルケニル化された芳香族類である。この中でも本発明は、芳香族ケトン類、芳香族カルボン酸類のフリーデルクラフツ反応生成物を製造する方法に好適である。特に芳香族ケトン類であるフリーデルクラフツ反応生成物を製造する方法には更に好ましい。芳香族ケトン類の中でも環化したケトン類であるフリーデルクラフツ反応生成物を製造する方法に好適である。もっとも好ましくは、インダノン類、テトラロ

ン類の製造である。例えば、下記式で示した様にベンゼンとγ-ブチロラクトンとのフリーデルクラフツ反応によってテトラロン、3-メチルインダノンを一袋で製造することも可能となる。

【化1】



【0029】

本発明のフリーデルクラフツ反応に用いる溶媒については特別な高純度品ではない工業グレードでも使用することができる。フリーデルクラフツ反応の原料である芳香族化合物を溶媒と兼用することもできる。フリーデルクラフツ反応の原料である芳香族化合物と溶媒を別に用いる場合は、溶媒には芳香族化合物よりも反応性の低い芳香族化合物を使用する必要がある。

【0030】

本発明に使用する触媒について説明する。

【0031】

本発明における触媒は、ヘテロポリ酸含有固体酸触媒である。ヘテロポリ酸とは2種以上の無機酸素酸が縮合して生成した酸の総称と定義される(化学総説“触媒設計” N0.34 116-141(1982)学会出版センター)。ヘテロポリ酸含有固体酸触媒とは、ヘテロポリ酸そのものからなる触媒、ヘテロポリ酸を含む触媒でヘテロポリ酸との混合物やヘテロポリ酸を担体へ担持したもの、内部へ閉じ込めたものなどが上げられる。好ましいのは、担体に担持した触媒である。

【0032】

本発明のヘテロポリ酸はその中心原子が、P、Si、B、Ge、Asのいずれかよりなり、配位原子はMo、Wのいずれかまたはその混合であることが好ましい。

具体的には、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

3^- 、 $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 、 $[\text{AsMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 、 $[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 、 $[\text{GeMo}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 、 $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 、 $[\text{As}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 、 $[\text{AsW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 、 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 、 $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 、 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 、 $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ を挙げる事ができる。また、配位原子として Mo、W の混合である例として $[\text{SiW}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{SiW}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{SiW}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{SiW}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{SiW}_{11}\text{Mo}_1\text{O}_{40}]^{4-}$ をあげることもできる。

【0033】

より好ましいヘテロポリ酸は、中心原子が、Si、Ge のいずれかであり、配位原子は Mo、W のいずれかまたは混合体であるものである。

【0034】

また、対カチオンとしてはプロトン、アンモニウム塩、アルカリ金属塩などが好ましい。

【0035】

本発明のヘテロポリ酸は、従来良く知られた方法で合成できる。具体的にはモリブデン酸またはタングステン酸の塩とヘテロ原子の単純酸素酸またはその塩を含む酸性水溶液 (pH 1 ~ 2 程度) を熱することによって得られる。試薬で市販されているものをそのまま使用しても良い。

【0036】

本発明で用いる担体としては、シリカ、活性炭、珪藻土 (「主としてケイソウの殻が堆積してできた土壌で、純粋なケイ酸殻は SiO₂ 94%、H₂O 6%」、岩波理化学辞典第 5 版 405 頁 (1998)) などを挙げる事ができる。これらの中ではシリカ、活性炭が好ましく、高純度のシリカが更に好ましい。

【0037】

担体の純度は高い方が好ましい。担体純度として 96% 以上が好ましいが、98% 以上の方が更に良い。特にヘテロポリ酸を分解する成分を含有すると十分な性能が発揮できない。アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、アルミナ、酸化ガリウム、酸化インジウムなどは好ましくない不純物である。

担体の純度は、シリカや珪藻土では主たる成分である SiO₂、活性炭の場合は C 以外の成分を不純物として計算したものである。

【0038】

担体の粒径は、細かい方が触媒性能を発揮しやすい。ただし、沈降または濾過などによる反応溶液と触媒の分離性とのバランスを考慮して粒径を定めることが必要である。担体は一般に一次粒子のままではなく、凝結体やフロックを形成している場合が多いが、その粒子サイズは凝結体を含めて $10\mu\text{m}$ 以上の重量平均粒径を持っている方が好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上の方がより好ましい。更に好ましくは $200\mu\text{m}$ 以上である。

粒径分布は、触媒調製上、ある程度狭い方が好ましい。攪拌により粉化する可能性があるので、機械的な強度もあった方が好ましい。

【0039】

担体は 1nm 以上の径の細孔を持つ多孔質担体が好ましい。その細孔分布は狭い方が担持した後の触媒性能を発現しやすい。細孔容積は 0.1ml/g 以上が好ましい。より好ましくは 0.2ml/g 以上である。

【0040】

担体の比表面積は、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、より好ましくは $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。シリカや珪藻土では $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、活性炭は $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。比表面積は、窒素ガスによるBET法での測定値であり、その測定方法は例えば触媒講座3「固体触媒のキャラクタリゼーション」204-5頁（1985年）講談社サイエンティフィック出版に記載されている。

【0041】

担体は前処理を行う方が好ましい。不純物が多い場合は、酸洗浄することが望ましい。また、担体を焼成して用いることもできる。シリカを用いる場合は 400°C 以上 800°C 以下で焼成することが望ましい。

【0042】

ヘテロポリ酸の担体への担持方法は、一般的は含浸法（ヘテロポリ酸溶液を担体の容積に合わせて全てを含浸させる）が用いられる。浸漬法（担体を過剰量のヘテロポリ酸溶液に浸して液を切り、吸い込んだ分だけ担持する）によっても実施できる。

【0043】

ヘテロポリ酸担持量は以下の式で計算される。

$$\text{担持量} = [(\text{ヘテロポリ酸重量}) / ((\text{ヘテロポリ酸重量}) + \text{担体重量})] * 100$$

ヘテロポリ酸担持量は、50質量%以下が好ましく、更に好ましくは30質量%以下が好ましい。担持量が多いとヘテロポリ酸の機能を十分発揮できないことになるし、経済的にも不利である。また少なすぎても性能が発揮できない。

【0044】

ヘテロポリ酸担持後の乾燥方法は、ヘテロポリ酸が分解しない温度で乾燥する。300℃以下が好ましく、280以下が更に好ましい。時間は数時間で、4時間以上が好ましい。清浄な空気を流す方が好ましい。

【0045】

乾燥したヘテロポリ酸担持触媒は、乾燥状態で保管することが望ましい。乾燥後はすばやく乾燥機から取り出し、できるだけ水分を吸収しないように密栓した容器に保存し周囲を乾燥剤で覆うなどの保管方法が好ましい。

【0046】

本発明のヘテロポリ酸担持触媒はフリーデルクラフツ反応に用いる前に、触媒を活性化することが好ましい。その方法は、再度、乾燥温度と同じ温度時間で処理すればよい。保管の仕方によるが、保管中に水分などの再吸着で触媒の性能が変化する可能性がある。活性化すると、本発明で目的としている反応に、適した状態に戻るためと予想している。

【0047】

次に芳香族化合物とエステル化合物とを上記の方法により調製した固体酸触媒存在下で、反応させることによりフリーデルクラフツ反応生成物を製造する方法について説明する。

【0048】

芳香族化合物に対するエステル化合物のモル比は、1～400が好ましく、3～300がより好ましく、5～200が更に好ましい。

【0049】

エステル化合物とヘテロポリ酸担持固体酸触媒のモル比率は、5：1以下が好ましく、10：1以下がより好ましい。

【0050】

芳香族化合物、エステル基含有化合物、触媒、溶媒などの仕込み順番は、反応成績に大きな影響を与えない。しかし、反応温度に上がらない前に十分に混合しておき、反応させる方が好ましい。できれば、室温で十分に混合しておく方が好ましい。

【0051】

本発明のフリーデルクラフツ反応の反応温度と圧力は、芳香族化合物とエステル化合物の種類により影響されるので、一概には言えないが、150℃以上、250℃以下が好ましい。圧力は常圧、加圧、減圧いずれの状態でも行ない得るが、望ましくは常圧から500kPa（ゲージ圧）の範囲内で行なうのがよい。

【0052】

反応時の昇温速度は重要である。エステル化合物の種類によっては、本来のフリーデルクラフツ反応を行わずに、エステル化合物の重合が起こる場合がある。この重合は本来のフリーデルクラフツ反応を起こす温度よりも低温で起こる場合が多い。そのため、できるだけ昇温速度を大きくし、所定の反応温度へ到達させることが好ましい。

【0053】

反応時間は、芳香族化合物とエステル化合物のモル比や反応条件により最適化を図る必要がある。例えば、あまり長時間反応させると、折角生成した目的物が分解する場合がある。分解しないように、反応条件を最適化して合成することが重要である。

【0054】

反応の雰囲気は、できるだけ酸素や水分を除いて行うことが好ましい。オートクレーブで反応を行う時は、十分にイナートガス（窒素、アルゴン、ヘリウムなど）で置換した後、反応を開始するのが好ましい。

【0055】

ヘテロポリ酸含有固体酸触媒の分離回収再使用に関して説明する。反応終了後、静置することで触媒が沈降する場合は、上澄み液を抜き出し生成物の精製工程へと進む。分離回収した触媒はそのまま再使用することもできる。勿論、沈降分

離できない触媒の場合は、通常の当業者が実施可能な分離方法（遠心分離、ろ過など）を用いることができる。

【 0 0 5 6 】

ヘテロポリ酸含有固体酸触媒を分離回収再使用する工程において、触媒の再生を含むフリーデルクラフツ反応生成物を製造する方法を説明する。触媒再生方法としては、有機溶媒による洗浄がある。この場合、加熱洗浄が好ましい。洗浄溶媒は、炭化水素系のヘキサン、ヘプタンなどや塩化メチレンなどの溶媒が好ましい。ろ過後、触媒を100℃程度で十分乾燥する。その後は、再度触媒として使用可能である。

【 0 0 5 7 】

反応の形式は、通常は、回分式反応器を用いるが、液相流通系や液相流通系の触媒固定床も実施できる。

【 0 0 5 8 】

反応器の材質は、原料種類や反応条件によるが、一般にはステンレス鋼や炭素鋼などが使用される。

【 0 0 5 9 】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、何ら本発明を制限するものではない。

【 0 0 6 0 】

<実施例1>（10%珪タングステン酸シリカ担持触媒、p-キシレン）

ヘテロポリ酸として珪タングステン酸（試薬特級グレード純正化学 $\text{SiO} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ）を精製せずにそのまま使用した。シリカ（富士シリシヤQ-10 表面積270 m^2/g 、細孔径約10nm、細孔容積0.82cc/g、不純物 $\text{Na}=240\text{ppm}$, $\text{Al}=65\text{ppm}$, $\text{Ca}=130\text{ppm}$, $\text{Ti}=100\text{ppm}$, その他も合わせ不純物合計=594ppm, よってシリカ純度は99.9%以上である。）をマッフル炉にて500℃5時間焼成した後使用した。以下、触媒調製の方法を示す。6.67gの珪タングステン酸を78mlの純水に溶解させ、焼成後のシリカ60gを含浸させた。風乾の後、150℃の熱風乾燥機で10時間乾燥した。これを10wt%HSiW/SiO₂と表示する。

【 0 0 6 1 】

攪拌機の付いた 3 0 0 m l ステンレス製オートクレープに 1 0 0 m l の p-キシレン (799mmol) と 1 m l γ -ブチロラクトン (14.8mmol) を仕込み、3.20 g の 10wt% HSiW/SiO₂ 触媒 (0.097mmol-HSiW) を投入し、蓋を閉めた。高純度窒素ガスで蓄圧してガスをパージし、これを 1 0 回繰り返した。圧力低下が無いことを確認してからガスを抜いた。昇温を速めるため、予め加熱した油浴に付け反応を開始した。2 0 0 °C で 5 時間反応した。反応終了後、上澄み液を取り、GC (FID、He キャリアガス、3 0 m DB-1 カラム) にて内標法により分析した。反応 5 時間後、 γ -ブチロラクトンの転化率は 64.3% で、 γ -ブチロラクトン基準の 5,8-ジメチルテトラロン収率は 39.9% (TON=15)、トリメチルインダノン収率は 2.6% であった。

【 0 0 6 2 】

＜実施例 2＞（触媒の再使用）

実施例 1 で調製した触媒の 10wt% HSiW/SiO₂ 触媒 (0.097mmol-HSiW) 3.20 g と 1 0 0 m l の p-キシレン (799mmol)、1 m l γ -ブチロラクトン (14.8mmol) を実施例 1 と同じ反応器を用いて 1 9 6 °C で 3 時間反応し γ -ブチロラクトン基準の 5,8-ジメチルテトラロン収率は 30.4% を得た。上澄み液をろ過し、再び原料である 1 0 0 m l の p-キシレン (799mmol)、1 m l γ -ブチロラクトン (14.8mmol) を仕込み、1 9 6 °C で 3 時間反応させた。 γ -ブチロラクトン基準の 5,8-ジメチルテトラロン収率は 23.2% を得た。触媒の再使用は可能であった。

【 0 0 6 3 】

＜実施例 3＞（触媒の再使用、再生）

実施例 1 で 1 回目の反応終了後、上澄み液を除き、残った触媒を室温で 1 0 0 m l ヘキサンを用いて攪拌洗浄した。ヘキサン上澄みを除去し 5 0 °C で減圧乾燥した。再び原料である 1 0 0 m l の p-キシレン (799mmol)、1 m l γ -ブチロラクトン (14.8mmol) を仕込み、1 9 6 °C で 3 時間反応させた。 γ -ブチロラクトン基準の 5,8-ジメチルテトラロン収率は 28.7% を得た。触媒再生の効果はあった。

【 0 0 6 4 】

＜実施例 4＞（珪タングステン酸を担持しない触媒、p-キシレン）

実施例 1 で使用した 3.20 g の 10wt% HSiW/SiO₂ 触媒 (0.097mmol-HSiW) の代わりに

、同じ量の珪タングステン酸 (0.320g) を触媒に用いた以外は、実施例 1 と同様に反応し分析した。反応 5 時間後、 γ -ブチロラク톤の転化率は 9.0% で、 γ -ブチロラク톤基準の 5,8-ジメチルテトラロン収率は 2.5% であった。珪タングステン酸を担持しない触媒でも反応をさせることはできるが、担持した方が著しい効果がある。

【 0 0 6 5 】

＜実施例 5＞ (1 0 % リンタングステン酸シリカ担持触媒、p-キシレン)

実施例 1 で使用した 3.20 g の 10wt%HSiW/SiO₂触媒 (0.097mmol-HSiW) の代わりに、2.90 g のリンタングステン酸シリカ担持触媒 (和光純薬工業製特級) を用いた以外は、実施例 1 と同様に反応し分析した。反応 5 時間後、 γ -ブチロラク톤の転化率は 31.7% で、 γ -ブチロラク톤基準の 5,8-ジメチルテトラロン収率は 14.1% であった。リンタングステン酸担持触媒でも反応する。

【 0 0 6 6 】

＜実施例 6＞ (5 0 % 珪タングステン酸シリカ担持触媒、p-キシレン)

実施例 1 で使用した 3.20 g の 10wt%HSiW/SiO₂触媒 (0.097mmol-HSiW) の代わりに、3.2 g の 5 0 % 珪タングステン酸シリカ担持触媒を用いた以外は、実施例 1 と同様に反応し分析した。反応 5 時間後、 γ -ブチロラク톤の転化率は 100% で、 γ -ブチロラク톤基準の 5,8-ジメチルテトラロン収率は 7.4% であった。5 0 % 珪タングステン担持触媒でも収量は低下するが反応する。

【 0 0 6 7 】

＜実施例 7＞ (2 5 % 珪タングステン酸シリカ担持触媒、p-キシレン)

実施例 1 で使用した 3.20 g の 10wt%HSiW/SiO₂触媒 (0.097mmol-HSiW) の代わりに、1.6 g の 2 5 % 珪タングステン酸シリカ担持触媒および、半分の量の γ -ブチロラク톤を用いて、反応温度を 2 1 0 °C で反応させた以外は、実施例 1 と同様に反応し分析した。反応 2 時間後、 γ -ブチロラク톤の転化率は 80.8% で、 γ -ブチロラク톤基準の 5,8-ジメチルテトラロン収率は 67.9% であった。2 5 % 珪タングステン担持触媒で収量が高かった。

【 0 0 6 8 】

＜実施例 8＞ (1 質量% Al を含むシリカ担体で調製した触媒)

実施例1で使用したシリカ担体に1質量%Alを含むように、硝酸アルミニウムを含浸し風乾し500℃で5時間焼成して調製し、これを用いて実施例1同様に10wt%HSiW/SiO₂触媒調製した。

この調製した触媒は実施例1と同様に評価すると、 γ -ブチロラク톤の転化率は5.3%で、 γ -ブチロラク톤基準の5,8-ジメチルテトラロン収率は2.4%であった。1質量%Alを含むシリカ担体により担体純度は98.9%以上であり、著しい阻害効果はあるが、生成物は得られた。

【0069】

<実施例9> (メシチレン)

実施例1と同じ100mlオートクレーブに、珪タングステン酸1.5g、メシチレン40ml、 γ -ブチロラク톤2.55mlを仕込み180℃6時間反応し分析すると、 γ -ブチロラク톤の転化率は85.1%で、 γ -ブチロラク톤基準の2,4,6-トリメチルフェニルブチル酸が収率33.5%で得られた。

【0070】

【発明の効果】

本発明の製造法を用いることにより、一段でテトラロン類、インダノン類を合成でき、しかも触媒の回収が容易であり、再使用が可能となる。廃棄物の削減、分離工程の簡素化、高級な耐酸性材質の反応器を必要としないという大きな効果がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩化アルミニウムに代表されるフリーデルクラフツ反応を伴う製造において、廃棄物の削減、分離工程の簡素化、高級な耐酸性材質の反応器を必要としないという手法を提供すること。

【解決手段】 芳香族化合物とエステル基（ $-\text{COO}-$ ）を有する化合物をヘテロポリ酸含有固体酸触媒存在下で反応させることによりフリーデルクラフツ反応生成物、特にテトラロン類、インダノン類を一段で製造する。触媒は固液分離により容易に回収、再使用が可能である。

【選択図】 なし

特 2002-161164

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2002-161164 |
| 受付番号 | 50200797736 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成14年 6月 4日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月 3日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004]

| | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月27日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都港区芝大門1丁目13番9号 |
| 氏 名 | 昭和電工株式会社 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.